

107502056

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. August 2003 (14.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/066214 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: B01J 27/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01093

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Februar 2003 (04.02.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10204608.5 5. Februar 2002 (05.02.2002) DE
10236254.8 7. August 2002 (07.08.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CI, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KUHR, Christian [DE/DE]; Alte Eppelheimer Strasse 16, 69115 Heidelberg (DE). MEISSNER, Ruprecht [DE/DE]; Johann-Georg-Lehmann-Strasse 8, 67273 Weisenheim (DE).

(74) Anwälte: ISENBRUCK, Günter usw.; Isenbruck, Bösl, Hörschler, Theodor-Hauss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: CATALYST COMPOSITION FOR OXYCHLORINATION

(54) Bezeichnung: KATALYSATORZUSAMMENSETZUNG ZUR OXYCHLORINIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst-composition for the oxychlorination of ethylene, containing a mixture of metal salts on a support, whereby the above-mentioned metal salts are applied to the support in such ratio proportions that the catalyst-composition comprises a) 3 - 12 wt. % of copper as a copper salt, b) 0 - 3 wt. % of an alkaline earth metal as an alkaline earth metal salt, c) 0 - 3 wt. % of an alkaline metal as an alkaline metal salt, d) 0.001 - 0.1 wt. % preferably 0.005 - 0.05 wt. %, of at least one metal selected from the group of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum and/or 0.0001 - 0.1 wt. % preferably 0.001 - 0.05 wt. % and gold, as a corresponding metal salt or tetrachlorogold acid, whereby all the weight percentages are in relation to the total weight of the catalyst including the support material. The invention also relates to a method for producing 1,2 dichloroethane for the oxychlorination of ethylene by catalysing the above mentioned catalyst-composition.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Katalysator-Zusammensetzung zur Oxychlorierung von Ethylen, enthaltend ein Gemisch aus Metallsalzen auf einem Träger, wobei die besagten Metallsalze in solchen Verhältnisanteilen auf den Träger aufgebracht werden, dass die Katalysator-Zusammensetzung a) 3 bis 12 Gew.-% Kupfer als Kupfersalz, b) 0 bis 3 Gew.-% eines Erdalkalimetalls als Erdalkalimetallsalz, c) 0 bis 3 Gew.-% eines Alkalimetalls als Alkalimetallsalz, d) 0,001 bis 0,1 Gew.-% vorzugsweise 0,005 bis 0,05 Gew.-%, mindestens eines Metalls ausgewählt aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin und/oder 0,0001 bis 0,1 Gew.-% vorzugsweise 0,001 bis 0,05 Gew.-% und Gold, als entsprechendes Metallsalz oder Tetrachlorogoldsäure, umfasst, wobei alle Gewichtsprozentanteile auf das Gesamtgewicht des Katalysators einschliesslich Trägermaterial bezogen sind. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von 1,2 Dichlorethan zur Oxychlorierung von Ethylen unter Katalyse der obigen Katalysator-Zusammensetzung.

Katalysatorzusammensetzung zur Oxichlorierung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Katalysator-Zusammensetzung zur Oxichlorierung von Ethylen, enthaltend ein Gemisch aus Metallsalzen auf einem Träger, wobei die besagten Metallsalze in solchen Verhältnisanteilen auf den Träger aufgebracht werden, dass die Katalysator-Zusammensetzung 3 bis 12 Gew.-% Kupfer als Kupfersalz, 0 bis 3 Gew.-% eines Erdalkalimetalls als Erdalkalimetallsalz, 0 bis 3 Gew.-% eines Alkalimetalls als Alkalimetallsalz, 0,001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,05 Gew.-%, mindestens eines Metalls ausgewählt aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin und/oder 0,0001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,05 Gew.-% Gold, als entsprechendes Metallsalz, im Falle des Goldes auch als Tetrachlorogoldsäure (HAuCl_4), umfasst, wobei alle Gewichtsprozentage auf das Gesamtgewicht des Katalysators einschließlich Trägermaterial bezogen sind.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von 1,2 Dichlorethan durch Oxichlorierung von Ethylen, gekennzeichnet durch die Umsetzung einer Mischung aus Ethylen, Sauerstoff oder sauerstoffenthaltendem Gas und Chlorwasserstoff zu 1,2 Dichlorethan mittels eines Katalysators der vorstehenden Zusammensetzung.

Die Oxichlorierung von Ethylen zu 1,2-Dichlorethan ist ein allgemein bekanntes Verfahren, bei dem Ethylen mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff oder mit einem sauerstoffhaltigen Gas (z.B. Luft) in der Gasphase und üblicherweise in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt wird. Geeignete Katalysatoren enthalten in der Regel als katalytisch aktive Komponente eine Kupferverbindung, die auf einer Trägersubstanz abgeschieden worden ist, vorzugsweise Kupferchlorid auf einer Trägersubstanz.

Es haben sich insbesondere zwei Verfahren in der Technik durchgesetzt, bei denen man den Katalysator als Festbett anordnet oder die Reaktion im Fließbett betreibt.

Es ist weiterhin bekannt, dass die alleinige Gegenwart von Kupferchlorid in einer Katalysator-Zusammensetzung für die Oxichlorierung von Nachteil ist, da Kupferchlorid bei den gebräuchlichen Reaktionstemperaturen der Oxichlorierung überaus flüchtig ist,

- was im Laufe der Zeit zu einem Verlust an Katalysatorwirksamkeit führt. Die eingesetzten Träger-Katalysatoren enthalten daher üblicherweise sogenannte Promotoren, durch die die Wirksamkeit von katalytisch aktivem Kupferchlorid auf Trägersubstanzen verbessert wird. Zu diesen Promotoren zählen Alkalimetallchloride, insbesondere Kaliumchlorid und Cäsiumchlorid, Erdalkalimetallchloride, insbesondere Magnesiumchlorid, oder auch Chloride der Seltenerdmetalle, insbesondere Cerchlorid. Es ist beispielsweise seit langem bekannt, dass Kupferchlorid weniger flüchtig ist, wenn man es gemeinsam mit Kaliumchlorid oder Natriumchlorid einsetzt.
- 10 So wird in EP-A 0 582 165 eine Katalysator-Zusammensetzung, umfassend einen Träger, der eine aktive Metallzusammensetzung aufweist, beschrieben, die 2 bis 8 Gew.-% Kupfer als Kupferchlorid, 0,2 bis 2 Gew.-% eines Alkalimetalls, 0,1 bis 9 Gew.-% eines Seltenerdmetalls und 0,05 bis 4 Gew.-% eines Metalls der Gruppe IIA des Periodensystems (Erdalkalimetalle) umfasst.
- 15 In EP-A 0 375 202 wird eine Katalysator-Zusammensetzung für die Oxychlorierung, umfassend ein Gemisch von Metallchloriden auf einem Träger, offenbart, die im wesentlichen ein Gemisch aus Kupferchlorid, Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid in solchen Verhältnissen enthält, dass die Katalysator-Zusammensetzung 3 bis 9 Gew.-% Kupfer, 0,2 bis 3 Gew.-% Magnesium und 0,2 bis 3 Gew.-% Kalium umfasst.
- 20 Eine ähnliche katalytisch aktive Metallchlorid-Zusammensetzung auf einem Träger zur Oxychlorierung von Ethylen, bei der die Metallchloride in solchen Verhältnissen eingesetzt werden, dass die Zusammensetzung 3 bis 9 Gew.-% Kupfer, 1 bis 3 Gew.-% Magnesium und 0,01 bis 1 Gew.-% Kalium umfasst, wird in EP-A 0 657 212 offenbart.
- 25 Die US 4,446,249 beschreibt eine katalytisch aktive Zusammensetzung für einen Fließbett-Katalysator, bei der auf der Trägersubstanz $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, vor der Ablagerung des Kupferchlorids, 0,5 bis 3 Gew.-% mindestens eines Metalls aus der Gruppe Kalium, Lithium, Rubidium, Cäsium, Erdalkalimetalle oder Seltenerdmetalle oder Gemische dieser Elemente abgeschieden werden. Anschließend erfolgt dann die Ablagerung des katalytisch aktiven Kupferchlorids auf den Trägerpartikeln. Durch dieses in zwei Schritten vorgenommene Aufbringen der aktiven Metallkomponenten auf die Trägersubstanz neigen die nach diesem Verfahren hergestellten Katalysator-Partikel weniger dazu, aneinander zu haften. Diese Eigenschaft ist insbesondere beim Einsatz des Katalysators als Fließbett von Vorteil.
- 30
- 35

Die Selektivität, mit der im Rahmen der Oxychlorierungsreaktion Ethylen in das gewünschte Endprodukt 1,2-Dichlorethan - und nicht in die bei der Oxychlorierung üblichen Nebenprodukte - umgesetzt wird, ist stark abhängig von der verwendeten
5 Katalysator-Zusammensetzung. Vor allem bei Reaktionen mit hohem Ethylenumsatz werden bei Verwendung der bisher gebräuchlichen Katalysator-Zusammensetzungen noch zu viele Nebenprodukte erhalten.

Die Partikel der gebräuchlichen Zusammensetzungen neigen beim Einsatz als
10 Fließbettkatalysatoren zum Zusammenkleben ("sticking"), wodurch die Kontinuität der Reaktion gefährdet ist. Fließbettkatalysatoren für die Oxychlorierung von Ethylen zu 1,2-Dichlorethan müssen daher nicht nur bezüglich Aktivität und Selektivität optimiert werden, sondern auch ein "sticking"-freies Wirbelverhalten aufweisen. Dabei ist zu beobachten, dass kupferreiche Katalysatoren stärker zum Zusammenkleben neigen als
15 kupferarme Katalysatoren.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Katalysator-Zusammensetzung für die Oxychlorierung von Ethylen bereitzustellen, deren Verwendung bei der Oxychlorierung im Vergleich zur Verwendung der bisher gebräuchlichen Katalysator-Zusammensetzungen die
20 Umsatzrate für die Edukte Ethylen und Chlorwasserstoff erhöht, ohne dass die Selektivität zur Bildung von 1,2 Dichlorethan dabei verringert wird und die bei Verwendung des Katalysators als Fließbett "sticking"-frei ist.

Diese Aufgabe konnte durch eine Katalysator-Zusammensetzung zur Oxychlorierung von
25 Ethylen gelöst werden, enthaltend ein Gemisch aus Metallsalzen auf einem Träger, wobei die besagten Metallsalze in solchen Verhältnisanteilen auf den Träger aufgebracht werden, dass die Katalysator-Zusammensetzung

- a) 3 bis 12 Gew.-% Kupfer als Kupfersalz,
- 30 b) 0 bis 3 Gew.-% eines Erdalkalimetalls als Erdalkalimetallsalz,
- c) 0 bis 3 Gew.-% eines Alkalimetalls als Alkalimetallsalz,
- d) 0,001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,05 Gew.-%, mindestens eines
Metalls ausgewählt aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium,
Iridium und Platin und/oder 0,0001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis
35 0,05 Gew.-% Gold, als entsprechendes Metallsalz oder Tetrachlorogoldsäure,

umfasst, wobei alle Gewichtsprocente auf das Gesamtgewicht des Katalysators einschließlich Trägermaterial bezogen sind.

Die Gegenwart kleiner Mengen eines Salzes der Platinmetalle, zu denen Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin gehören, oder auch die Gegenwart kleiner Mengen entsprechender Goldverbindungen in der eingesetzten Katalysator-Zusammensetzung steigern den Umsatz der Edukte Ethylen und Chlorwasserstoff wesentlich, ohne jedoch die Selektivität zur Bildung von 1,2 Dichlorethan zu verringern. Dadurch wird letztlich eine höhere Ausbeute an 1,2 Dichlorethan erhalten. Bei Verwendung des Katalysators als Fließbett wird das Wirbelverhalten dabei durch die Zugabe geringer Mengen der oben erwähnten Metallsalze nicht beeinflusst. Hierbei werden als Metallsalze der Platinmetalle oder des Golds vorzugsweise die entsprechenden Oxyhalogenide, die Oxide oder die Halogenide der Platinmetalle oder des Golds, insbesondere die Chloride der Platinmetalle oder des Golds eingesetzt.

Die Gegenwart eines Rutheniumsalzes, insbesondere die Gegenwart von Rutheniumchlorid, in dem oben definierten Mengenverhältnis in der Katalysator-Zusammensetzung ist weiterhin bevorzugt.

Besonders bevorzugt ist die Gegenwart eines Goldsalzes, insbesondere von Goldchlorid bzw. Tetrachlorogoldsäure, in dem oben definierten Mengenverhältnis in der Katalysator-Zusammensetzung.

Bei Verwendung der bisher gebräuchlichen Katalysator-Zusammensetzungen zur Oxychlorierung treten als Nebenprodukte Ethan, Wasser, Spuren von Chlorwasserstoff, sowie chlorierte organische Nebenprodukte sowie Kohlenmonoxid und Kohlendioxid auf. CO und CO₂ stehen im Mengenverhältnis von ungefähr 1:1 zueinander. In Kreislaufreaktorverfahren werden diese Nebenprodukte der Oxychlorierung nach Entfernung des Hauptproduktes 1,2 Dichlorethan aus dem Produktgasstrom z.T. auskondensiert und z.T. üblicherweise über einen Purge-Strom aus dem Verfahren ausgeschleust. Anschließend wird das verbleibende Produktgas, das noch nicht umgesetztes Edukt, insbesondere Ethylen, enthält, in den Reaktor zurückgeführt. Bei der Entfernung von Nebenprodukten über einen Purge-Strom entstehen allerdings auch geringfügige Verluste an 1,2 Dichlorethan, dem Hauptprodukt. Die Vermeidung der Bildung von CO könnte Vorteile in der Aufarbeitung von Abgas- bzw. Kreisgasströmen bieten, da CO₂ im Unterschied zu CO leichter ausgewaschen werden kann.

Der Einsatz einer erfindungsgemäßen Katalysator-Zusammensetzung bei der Oxychlorierung bietet daher neben der Steigerung der Ausbeute an 1,2 Dichlorethan bei Verwendung eines Promotors aus der Gruppe der Platinmetalle den weiteren Vorteil, dass
5 nur noch sehr geringe Mengen an Kohlenmonoxid entstehen, während Kohlendioxid als fast ausschließliches Nebenprodukt gebildet wird.

Als Trägersubstanz für die erfindungsgemäße Katalysator-Zusammensetzung kann Aluminiumoxid, Silicagel, Bimsstein und Ton eingesetzt werden. Bevorzugt ist der Einsatz
10 von Aluminiumoxid als Trägersubstanz. Die spezifische Oberfläche der Trägersubstanz vor der Metallsalz-Ablagerung liegt vorzugsweise im Bereich von 20 bis 400 m²/g, bevorzugter bei 75 bis 200 m²/g. Gebräuchliche Trägersubstanzen für Oxychlorierungskatalysatoren verfügen vorzugsweise über Porenvolumen im Bereich von 0,15 bis 0,75 cm³/g, und die durchschnittlichen Teilchengrößen liegen vorzugsweise
15 im Bereich von 30 bis 500 µm. Bei den hier verwendeten Trägersubstanzen beträgt der Anteil der Partikel mit einem Durchmesser kleiner 45 µm 30 % bzw. 5 %, wobei die BET-Oberflächen 170 m²/g bzw. 150 m²/g betragen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von 1,2 Dichlorethan zur
20 Oxychlorierung von Ethylen unter Katalyse einer erfindungsgemäßen Katalysator-Zusammensetzung.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von 1,2 Dichlorethan können die bereits bekannten Techniken und Reaktionsbedingungen, die
25 nach dem Stand der Technik allgemein eingeführt sind, verwendet werden. Es werden Ethylen, Chlorwasserstoff, molekularer Sauerstoff mit einer erfindungsgemäßen Katalysator-Zusammensetzung bei Temperaturen von 80 bis 300°C, bevorzugt bei 210 bis 260°C in der Gasphase in Kontakt gebracht. Der molekulare Sauerstoff kann hierbei als solcher oder in Form eines sauerstoffhaltigen Gasgemisches, z.B. Luft, eingeführt werden.
30 Bei Kreislaufreaktorverfahren (Kreisgasfahrweise), bei denen nicht umgesetztes Edukt in den Reaktor zurückgeführt wird, wird ausschließlich reiner Sauerstoff verwendet.

Die molaren Verhältnisse der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Edukte beträgt für Chlorwasserstoff:Sauerstoff im allgemeinen 5:1 bis 3:1, vorzugsweise ca. 4:1
35 und für Ethylen:Chlorwasserstoff im allgemeinen ca. 1:2. Vorzugsweise liegt Chlorwasserstoff, bezogen auf die Reaktion $2 \text{C}_2\text{H}_4 + 4 \text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, in

leicht unterstöchiometrischer Menge vor, so dass sichergestellt ist, dass Chlorwasserstoff in einem Reaktordurchgang nahezu vollständig umgesetzt wird. Bei der Kreisgasfahrweise wird Ethylen in noch höherem Überschuss gefahren. Das Verhältnis Ethylen:HCl:O₂ wird vorzugsweise so gewählt, dass auch Ethylen in einem Reaktordurchgang möglichst weitgehend umgesetzt wird. Der Reaktionsdruck liegt im Bereich von 1 bis 20 bar, bevorzugt bei 1 bis 8 bar.

Der verwendete Reaktorwerkstoff beruht üblicherweise auf Eisen-Basis (Edelstahl) oder auf Basis einer Nickel-Legierung. Bei Durchführung einer Oxychlorierungsreaktion im kleinen Maßstab kann auch Glas als Reaktorwerkstoff eingesetzt werden.

Der Katalysator kann im erfindungsgemäßen Verfahren sowohl als Festbett wie auch als Fließbett eingesetzt werden. Wird der Katalysator im erfindungsgemäßen Verfahren als Fließbett eingesetzt, so befindet er sich vorzugsweise im fließfähigen Zustand. Dieser tritt im allgemeinen bei Geschwindigkeiten im Bereich von 1 bis 100 cm/s ein. Wird der Katalysator im erfindungsgemäßen Verfahren als Festbett verwendet, so wird er vorzugsweise in Form von Hohlzylindern oder Ringtabletten eingesetzt, deren Stirnflächen sowohl zum Außenrand als auch zum Rand der Innenbohrungen hin abgerundet sind. Bei dieser bevorzugt eingesetzten Festbettkatalysator-Form handelt es sich entweder um aus katalytisch aktiven Material aufgebauten Hohlzylindern oder Ringtabletten, vorzugsweise um ein zu Hohlzylindern oder Ringtabletten geformtes Trägermaterial, auf das eine katalytisch aktive Masse aufgebracht ist. Der Außendurchmesser der Katalysator-Hohlzylinder bzw. -Ringtabletten beträgt 3 bis 20 mm, bevorzugt 3 bis 10 mm, besonders bevorzugt 3 bis 7 mm, insbesondere 3,5 bis 6,5 mm und der Innendurchmesser liegt bei dem 0,1- bis 0,7-fachen des Außendurchmessers. Die Länge der Katalysator-Hohlzylinder bzw. -Ringtabletten beträgt das 0,2- bis 2-fache, bevorzugt das 0,3- bis 1,8-fache, besonders bevorzugt das 0,4- bis 1,6-fache des Außendurchmessers. Der Radius der Krümmung der Stirnflächen beträgt das 0,01- bis 0,5-fache, bevorzugt das 0,05- bis 0,4-fache, besonders bevorzugt das 0,1- bis 0,2-fache des Außendurchmessers. Diese Katalysatorformen, die in EP 1 127 618 A1 beschrieben werden, zeichnen sich besonders durch einen geringen Druckverlust, sowie durch eine gute mechanische Belastbarkeit aus und eignen sich besonders gut für den Einsatz bei stark exothermen Reaktionen wie der Oxychlorierung von Ethylen.

Festbett-Katalysatoren einer Form wie in EP 1 127 618 A1 beschrieben sind damit ein integraler Bestandteil der vorliegenden Erfindung und durch Bezugnahme eingeschlossen.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von 1,2 Dichlorethan durch Oxychlorierung von Ethylen unter Katalyse eines Festbettkatalysators mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung und gegebenenfalls einer Form nach EP 1 127 618 A1.

Zur Herstellung einer wässrigen Lösung zur Imprägnierung der Trägersubstanz werden die erforderlichen Mengen der geeigneten Metallverbindungen, vorzugsweise in Form ihrer Hydrate, in Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wird dann auf die Trägersubstanz aufgebracht. Die so imprägnierte Trägersubstanz wird anschließend gegebenenfalls von der verbleibenden wässrigen Phase abfiltriert und zum Schluss getrocknet. Das Abfiltrieren ist dann nicht notwendig, wenn die Trägersubstanz mit einem Volumenanteil der wässrigen Lösung in Kontakt gebracht wird, der nicht größer ist als zur Sättigung der Trägersubstanz ausreicht.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele veranschaulicht.

Beispiel 1

Eine erfindungsgemäße Katalysator-Zusammensetzung wurde durch Imprägnierung der Trägersubstanz mit einer wässrigen Lösung hergestellt, die wie folgt erhalten wurde:

86,4 g $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 89,8 g $\text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 5,5 g KCl und 0,2 g $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden in einer kleinen Menge Wasser gelöst. Weiteres Wasser wurde hinzugefügt, bis ein Gesamtvolumen von 300 ml - gemäß der maximalen Wasserabsorptionskapazität der eingesetzten Menge an Trägersubstanz - erhalten wurde. Diese Metallchlorid-Lösung wurde auf 600 g eines Aluminiumoxid-Trägers mit einem Partikelgrößenanteil unter 45 μm von 30 % und einer BET-Oberfläche von 170 m^2/g gegeben. Nach einstündigem Rühren wurde das Gemisch bei 110°C in Gegenwart von Stickstoff 16 Stunden getrocknet, um Katalysator A mit 4,5 Gew.-% Cu, 1,5 Gew.-% Mg, 0,4 Gew.-% K und 0,01 Gew.-% Ru zu erhalten.

Zu Vergleichszwecken wurde auf gleiche Weise eine Katalysator-Zusammensetzung mit den gleichen Gewichtsanteilen an Kupferchlorid, Magnesiumchlorid und Kaliumchlorid, aber ohne Rutheniumchlorid, hergestellt (Katalysator B).

Beide Oxychlorierungskatalysatoren (Katalysator A und B) wurden in einem Fließbettreaktor aus Glas, dem die Edukte Ethylen, Luft und Chlorwasserstoff zugeführt und der bei 232°C, 243°C bzw. 254°C Bett-Temperatur gehalten wurde, verwendet. Der Reaktor wurde bei einem Druck von 4 bar mit einer Menge von 500 g des Katalysators der entsprechenden Zusammensetzung betrieben. Dem Reaktor wurden jeweils 119 NI/h Luft, 69,9 NI/h Chlorwasserstoff und 35,5 NI/h Ethylen zugeführt, was eine Raumzeit von 160 g Kat./(mol HCl h-1) erbrachte. Die jeweils gebildeten Produkte wurden mit Hilfe der Gaschromatographie analysiert.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß die Anwesenheit geringer Mengen von Rutheniumchlorid in der verwendeten Katalysator-Zusammensetzung bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen die Umsatzrate sowohl für Chlorwasserstoff als auch für Ethylen steigert, ohne die Selektivität für 1,2 Dichlorethan zu verringern (siehe nachfolgende Tabelle). Dies wirkt sich in einer deutlichen Erhöhung der Ausbeute an 1,2 Dichlorethan bei Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysator-Zusammensetzung (hier Katalysator A) aus.

Zusätzlich zeigen die Ergebnisse, daß die Bildung von Kohlenmonoxid als Nebenprodukt durch Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysator-Zusammensetzung wirksam unterdrückt wird.

Beispiel 2

Eine weitere erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurde statt Rutheniumchlorid Palladiumchlorid als Promotor verwendet, um Katalysator C mit 4,5 Gew.-% Cu, 1,5 Gew.-% Mg, 0,4 Gew.-% K und 0,01 Gew.-% Pd zu erhalten.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Deutlich wird daraus die dem Ruthenium vergleichbare Wirkung des Palladiums, sowohl bezüglich der Steigerung der Aktivität als auch bezüglich der Unterdrückung der Bildung von CO.

Beispiel 3

Eine weitere erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurde statt Rutheniumchlorid Goldchlorid als Promotor
 5 verwendet, um Katalysator D mit 4,5 Gew.-% Cu, 1,5 Gew.-% Mg, 0,4 Gew.-% K und 0,005 Gew.-% Au zu erhalten.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. Deutlich wird daraus die im Vergleich zu Ruthenium und Palladium noch stärker aktivitätssteigende Wirkung
 10 des Goldes - insbesondere bei den beiden niedrigeren Temperaturen.

Tabelle

Katalysator	Temp (°C)	HCl-Umsatz (%)	Ethylen-Umsatz (%)	EDC-Selektivität (%)	EDC-Ausbeute (%)	CO-Selektivität (%)	CO ₂ -Selektivität (%)	Selektivität zur Bildung chlorierter Nebenprodukte (Summe, %)
A	254	98,93	98,54	95,87	94,47	0,07	2,17	1,88
A	243	97,42	96,48	97,41	93,98	0,06	1,22	1,31
A	232	93,41	91,97	98,26	90,37	0,03	0,51	1,20
B	254	97,90	97,42	96,08	93,60	1,04	1,00	1,88
B	243	95,18	94,37	97,41	91,93	0,84	0,52	1,22
B	232	89,19	88,21	98,55	86,94	0,53	0,23	0,68
C	254	98,81	98,71	95,78	94,55	0,13	2,32	1,77
C	243	97,60	97,11	97,27	94,46	0,29	1,36	1,08
C	232	96,21	94,34	97,86	92,32	0,19	0,80	1,15
D	254	99,54	99,02	95,22	94,28	1,04	1,32	2,43
D	243	98,82	98,00	97,26	95,31	0,69	0,77	1,27
D	232	96,68	95,90	98,28	94,25	0,49	0,53	0,69

Patentansprüche

- 5 1. Katalysator-Zusammensetzung zur Oxychlorierung von Ethylen, enthaltend ein Gemisch aus Metallsalzen auf einem Träger, wobei die besagten Metallsalze in solchen Verhältnisanteilen auf den Träger aufgebracht werden, dass die Katalysator-Zusammensetzung
- 10 a) 3 bis 12 Gew.-% Kupfer als Kupfersalz,
b) 0 bis 3 Gew.-% eines Erdalkalimetalls als Erdalkalimetallsalz,
c) 0 bis 3 Gew.-% eines Alkalimetalls als Alkalimetallsalz,
d) 0,001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,005 bis 0,05 Gew.-%, mindestens eines Metalls ausgewählt aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin und/oder 0,0001 bis 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,05 Gew.-% Gold, als entsprechendes Metallsalz oder Tetrachlorogoldsäure,
- 15 umfasst, wobei alle Gewichtsprozentage auf das Gesamtgewicht des Katalysators einschließlich Trägermaterial bezogen sind.
- 20 2. Katalysator-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallsalze ausgewählt sind aus den Metallhalogeniden, Metalloxyhalogeniden und Metalloxiden des jeweiligen Metalls und Tetrachlorogoldsäure.
- 25 3. Katalysator-Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallhalogenide, vorzugsweise die Metallchloride des jeweiligen Metalls eingesetzt werden.
- 30 4. Katalysator-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente d) ein Rutheniumsalz oder ein Goldsalz eingesetzt wird.
- 35 5. Katalysator-Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente b) ein Magnesiumsalz eingesetzt wird.

BEST AVAILABLE COPY

6. Katalysator-Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente c) ein Kaliumsalz eingesetzt wird.
- 5 7. Katalysator-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Träger Aluminiumoxid eingesetzt wird.
8. Katalysator-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger ein Porenvolumen im Bereich von 0,15 bis 0,75 cm³/g besitzt.
- 10 9. Katalysator-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die spezifische Oberfläche des eingesetzten Trägers im Bereich von 20 bis 400 m²/g liegt.
- 15 10. Katalysator-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Festbett- Katalysator eingesetzt wird und die Form von Hohlzylindern oder Ringtabletten aufweist, deren Stirnflächen sowohl zum Außenrand als auch zum Rand der Innenbohrungen hin abgerundet sind.
- 20 11. Verfahren zur Herstellung von 1,2 Dichlorethan zur Oxychlorierung von Ethylen unter Katalyse einer Katalysator-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10.
- 25 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Kreislaufreaktorverfahren handelt.
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Fließbett eingesetzt wird.
- 30 14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Festbett eingesetzt wird.
- 35 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Festbett in Form von Hohlzylindern oder Ringtabletten eingesetzt wird, deren Stirnflächen sowohl zum Außenrand als auch zu den Innenbohrungen hin abgerundet sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No.
PCT/L 03/01093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J23/89 B01J27/128 B01J27/138 C07C17/156 C07C19/045
B01J27/051

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 401 891 A (ICI LTD) 30 March 1979 (1979-03-30) page 1, line 1 - line 10 page 1, line 30 -page 4, line 34; claims; examples; tables	1-15
X	EP 0 577 059 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 5 January 1994 (1994-01-05) page 2, line 3 -page 4, line 17; claims; examples; tables	1-15
X	GB 1 373 296 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 6 November 1974 (1974-11-06) page 1, line 10 -page 2, line 120; claims; examples; tables	1-15
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 2003

Date of mailing of the international search report

15/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

de Cauwer, R

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

- Internal - Application No.
 PCT/EP 03/01093

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 461 846 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 19 January 1977 (1977-01-19) page 1, line 10 -page 2, line 125; claims; examples; tables	1-15
X	US 6 072 078 A (NICOLAU IOAN ET AL) 6 June 2000 (2000-06-06) column 2, line 20 - line 40 column 3, line 25 -column 4, line 43 column 5, line 46 -line 60; claims; examples; tables	1-10
X	US 5 347 046 A (WHITE JAMES F ET AL) 13 September 1994 (1994-09-13) column 2, line 22 -column 6, line 10; claims; examples; tables	1-10
X	US 6 057 260 A (NICOLAU IOAN ET AL) 2 May 2000 (2000-05-02) column 2, line 19 -column 6, line 3; claims; examples; tables	1-10
X	US 5 958 825 A (MELDER JOHANN-PETER ET AL) 28 September 1999 (1999-09-28) column 1, line 5 -column 3, line 59; claims; examples; tables	1-10

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No. PCT/EP 03/01093

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2401891	A	30-03-1979	AU 521294 B2 AU 3936878 A CA 1116587 A1 DE 2837514 A1 FR 2401891 A1 GB 2003740 A, B JP 54055505 A NL 7808938 A ZA 7804827 A	25-03-1982 06-03-1980 19-01-1982 15-03-1979 30-03-1979 21-03-1979 02-05-1979 08-03-1979 29-08-1979
EP 0577059	A	05-01-1994	JP 3092330 B2 JP 6009445 A DE 69314101 D1 DE 69314101 T2 EP 0577059 A1 US 5334789 A	25-09-2000 18-01-1994 30-10-1997 15-01-1998 05-01-1994 02-08-1994
GB 1373296	A	06-11-1974	JP 52030484 B JP 48056607 A JP 51029122 B JP 48039449 A JP 56002052 B DE 2232301 A1 FR 2143931 A1 IT 958619 B NL 7209256 A	09-08-1977 09-08-1973 24-08-1976 09-06-1973 17-01-1981 26-04-1973 09-02-1973 30-10-1973 03-01-1973
GB 1461846	A	19-01-1977	JP 49117406 A JP 53012485 B DE 2413148 A1 FR 2222339 A1 IT 1003838 B NL 7403821 A	09-11-1974 01-05-1978 03-10-1974 18-10-1974 10-06-1976 24-09-1974
US 6072078	A	06-06-2000	AU 736524 B2 AU 1620799 A AU 762149 B2 AU 8154401 A BR 9813466 A CA 2312351 A1 CN 1104281 B EP 1037706 A1 HU 0004462 A2 JP 2002508240 T NO 20002961 A NZ 505647 A PL 340765 A1 RU 2202411 C2 TR 200001681 T2 TW 516975 B WO 9930818 A1 US 6057260 A ZA 9811383 A	26-07-2001 05-07-1999 19-06-2003 13-12-2001 10-10-2000 24-06-1999 02-04-2003 27-09-2000 28-04-2001 19-03-2002 09-06-2000 31-01-2003 26-02-2001 20-04-2003 22-01-2001 11-01-2003 24-06-1999 02-05-2000 12-06-2000
US 5347046	A	13-09-1994	AU 6912994 A BR 9406696 A CN 1123527 A EP 0708684 A1	20-12-1994 19-03-1996 29-05-1996 01-05-1996

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/EP 03/01093

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5347046	A		JP 8510685 T WO 9427720 A1	12-11-1996 08-12-1994
US 6057260	A	02-05-2000	US 6072078 A AU 736524 B2 AU 1620799 A AU 762149 B2 AU 8154401 A BR 9813466 A CA 2312351 A1 CN 1104281 B EP 1037706 A1 HU 0004462 A2 JP 2002508240 T NO 20002961 A NZ 505647 A PL 340765 A1 RU 2202411 C2 TR 200001681 T2 TW 516975 B WO 9930818 A1 ZA 9811383 A	06-06-2000 26-07-2001 05-07-1999 19-06-2003 13-12-2001 10-10-2000 24-06-1999 02-04-2003 27-09-2000 28-04-2001 19-03-2002 09-06-2000 31-01-2003 26-02-2001 20-04-2003 22-01-2001 11-01-2003 24-06-1999 12-06-2000
US 5958825	A	28-09-1999	DE 19645047 A1 CN 1185995 A EP 0839575 A2 JP 10174875 A	07-05-1998 01-07-1998 06-05-1998 30-06-1998

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. es. Aktenzeichen-
PCT/Er 03/01093

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J23/89 B01J27/128 B01J27/138 C07C17/156 C07C19/045
B01J27/051

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 401 891 A (ICI LTD) 30. März 1979 (1979-03-30) Seite 1, Zeile 1 - Zeile 10 Seite 1, Zeile 30 - Seite 4, Zeile 34; Ansprüche; Beispiele; Tabellen	1-15
X	EP 0 577 059 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 5. Januar 1994 (1994-01-05) Seite 2, Zeile 3 - Seite 4, Zeile 17; Ansprüche; Beispiele; Tabellen	1-15
X	GB 1 373 296 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 6. November 1974 (1974-11-06) Seite 1, Zeile 10 - Seite 2, Zeile 120; Ansprüche; Beispiele; Tabellen	1-15

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/10/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

de Cauwer, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interne e-Aktenzeichen
PCT/L 03/01093

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 461 846 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 19. Januar 1977 (1977-01-19) Seite 1, Zeile 10 -Seite 2, Zeile 125; Ansprüche; Beispiele; Tabellen	1-15
X	US 6 072 078 A (NICOLAU IOAN ET AL) 6. Juni 2000 (2000-06-06) Spalte 2, Zeile 20 - Zeile 40 Spalte 3, Zeile 25 -Spalte 4, Zeile 43 Spalte 5, Zeile 46 -Zeile 60; Ansprüche; Beispiele; Tabellen	1-10
X	US 5 347 046 A (WHITE JAMES F ET AL) 13. September 1994 (1994-09-13) Spalte 2, Zeile 22 -Spalte 6, Zeile 10; Ansprüche; Beispiele; Tabellen	1-10
X	US 6 057 260 A (NICOLAU IOAN ET AL) 2. Mai 2000 (2000-05-02) Spalte 2, Zeile 19 -Spalte 6, Zeile 3; Ansprüche; Beispiele; Tabellen	1-10
X	US 5 958 825 A (MELDER JOHANN-PETER ET AL) 28. September 1999 (1999-09-28) Spalte 1, Zeile 5 -Spalte 3, Zeile 59; Ansprüche; Beispiele; Tabellen	1-10

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Akkordzeichen

PCT/LF 03/01093

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2401891 A	30-03-1979	AU 521294 B2	25-03-1982
		AU 3936878 A	06-03-1980
		CA 1116587 A1	19-01-1982
		DE 2837514 A1	15-03-1979
		FR 2401891 A1	30-03-1979
		GB 2003740 A ,B	21-03-1979
		JP 54055505 A	02-05-1979
		NL 7808938 A	08-03-1979
		ZA 7804827 A	29-08-1979
EP 0577059 A	05-01-1994	JP 3092330 B2	25-09-2000
		JP 6009445 A	18-01-1994
		DE 69314101 D1	30-10-1997
		DE 69314101 T2	15-01-1998
		EP 0577059 A1	05-01-1994
		US 5334789 A	02-08-1994
GB 1373296 A	06-11-1974	JP 52030484 B	09-08-1977
		JP 48056607 A	09-08-1973
		JP 51029122 B	24-08-1976
		JP 48039449 A	09-06-1973
		JP 56002052 B	17-01-1981
		DE 2232301 A1	26-04-1973
		FR 2143931 A1	09-02-1973
		IT 958619 B	30-10-1973
		NL 7209256 A	03-01-1973
GB 1461846 A	19-01-1977	JP 49117406 A	09-11-1974
		JP 53012485 B	01-05-1978
		DE 2413148 A1	03-10-1974
		FR 2222339 A1	18-10-1974
		IT 1003838 B	10-06-1976
		NL 7403821 A	24-09-1974
US 6072078 A	06-06-2000	AU 736524 B2	26-07-2001
		AU 1620799 A	05-07-1999
		AU 762149 B2	19-06-2003
		AU 8154401 A	13-12-2001
		BR 9813466 A	10-10-2000
		CA 2312351 A1	24-06-1999
		CN 1104281 B	02-04-2003
		EP 1037706 A1	27-09-2000
		HU 0004462 A2	28-04-2001
		JP 2002508240 T	19-03-2002
		NO 20002961 A	09-06-2000
		NZ 505647 A	31-01-2003
		PL 340765 A1	26-02-2001
		RU 2202411 C2	20-04-2003
		TR 200001681 T2	22-01-2001
		TW 516975 B	11-01-2003
		WO 9930818 A1	24-06-1999
		US 6057260 A	02-05-2000
		ZA 9811383 A	12-06-2000
US 5347046 A	13-09-1994	AU 6912994 A	20-12-1994
		BR 9406696 A	19-03-1996
		CN 1123527 A	29-05-1996
		EP 0708684 A1	01-05-1996

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (Juli 1992)

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

zur selben Patentfamilie gehören

Internal is. Aktenzeichen
PCT/L 03/01093

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5347046 A		JP 8510685 T WO 9427720 A1	12-11-1996 08-12-1994
US 6057260 A	02-05-2000	US 6072078 A AU 736524 B2 AU 1620799 A AU 762149 B2 AU 8154401 A BR 9813466 A CA 2312351 A1 CN 1104281 B EP 1037706 A1 HU 0004462 A2 JP 2002508240 T NO 20002961 A NZ 505647 A PL 340765 A1 RU 2202411 C2 TR 200001681 T2 TW 516975 B WO 9930818 A1 ZA 9811383 A	06-06-2000 26-07-2001 05-07-1999 19-06-2003 13-12-2001 10-10-2000 24-06-1999 02-04-2003 27-09-2000 28-04-2001 19-03-2002 09-06-2000 31-01-2003 26-02-2001 20-04-2003 22-01-2001 11-01-2003 24-06-1999 12-06-2000
US 5958825 A	28-09-1999	DE 19645047 A1 CN 1185995 A EP 0839575 A2 JP 10174875 A	07-05-1998 01-07-1998 06-05-1998 30-06-1998